

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：71301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06849

研究課題名(和文) ナノグラニューラー薄膜の構造制御による複合機能性材料の開発

研究課題名(英文) Development of multifunctional materials by structure control of nanogranular films

研究代表者

池田 賢司 (Ikeda, Kenji)

公益財団法人電磁材料研究所・その他部局・研究員(移行)

研究者番号：40769569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：誘電率や電気伝導性の磁界制御などの従来にない新しい機能性を有する材料の実現を目的として、互いに異なる特性を有するナノグラニューラー膜を積層した薄膜を評価した。ナノグラニューラー薄膜の誘電特性はデバイフローリッヒモデルにより説明が可能であり、磁性金属含有量の異なる層を積層すると、積層界面の数に応じて比誘電率が増加することを見出した。この誘電率の変化は、周波数に対して不変の成分の増加に起因する。磁気誘電効果は積層構造による影響を受けないが、光の周波数帯域においても積層構造による誘電率の増加が保たれていることを確認した。積層構造の形成に伴う積層界面における電気分極の形成が影響していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のナノグラニューラー薄膜は、磁性金属と絶縁体マトリックスの比率によってその特性の大半が決定され、支配的な制御要因となっていた。今回の検討では、積層構造の形成により誘電率の増加が確認された。この結果は、積層構造の形成に伴う内部構造の変化によって特性制御が可能であることを示すものであり、ナノグラニューラー構造の新たな制御要因を見出した点でその学術的意義は大きい。積層構造による誘電率の制御は、今後の光学応用にとっても有用な結果である。

研究成果の概要(英文)：To develop new functional materials such as magnetic field control of dielectric property, we have studied the high frequency electric and magnetic properties in multi-layered nanogranular FeCo-MgF films, consisting of layer stacking of nanometer-sized magnetic granules dispersed in an MgF insulator matrix. The frequency dependence of relative permittivity is described by the Debye-Frohlich model, taking relaxation time dispersion into account, which reflects the microstructure, such as granule size, the inter-spacing between the granules, and multi-layer structure. Relative permittivity of multi-layered nanogranular films increased with the number of laminations, which is attributed to the increase in relative permittivity not to depend on the frequency. The increase of relative permittivity caused by the formation of layered structure was kept to THz frequency band, which is probably caused by the electric polarization at the interface between the layers.

研究分野：磁性薄膜

キーワード：ナノグラニューラー薄膜 磁気誘電効果 誘電率

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

磁界による電気分極の変化、電界による磁性の変化(磁気誘電効果)は、物質に多機能性を付与することから基礎物性および応用研究において興味深い性質であり、マルチフェロイック材料などの多くの研究が行われている。しかし、材料系が限られており、特性発現温度が極低温であるなど、実用化への障壁は高い。室温動作が可能な新しい多機能性材料として、ナノメートルサイズの磁性金属粒子と、それを囲むように形成された薄い絶縁体から形成された構造を有するナノグラニューラー薄膜が注目されている。

ナノグラニューラー薄膜は、その電気伝導特性が絶縁体の厚みに依存するため、磁性粒子と絶縁体の比率によってその物性を大きく変化させることが特長である。磁性金属比率が高い場合、隣接磁性粒子が磁氣的に結合して強磁性を示し、優れた高周波透磁率特性を示すようになる。磁性金属比率を低下させると、電気伝導は絶縁粒界相を電子がトンネル伝導することによって生じようになり、トンネル型磁気抵抗効果(TMR)を示すようになる。さらに磁性金属の比率を低くした場合、部分的な粒子対のトンネル伝導による電子のやり取りによる電気双極子の形成により誘電特性を示すようになる。この電子の移動はスピン依存トンネル伝導によるため、磁化に依存して誘電率が変化するトンネル磁気誘電効果(Tunneling Magneto-Dielectric:TMD)が発現していることを示している<sup>(1)</sup>。

以上のようにナノグラニューラー薄膜は、磁性金属と絶縁体の比率によってその物性を大きく変化させ得ることが分かるが、それは磁性金属と絶縁体の比率に応じて磁性粒子の粒径や絶縁粒界相の厚みなどの薄膜の微細構造が変化し、磁性粒子間の電気伝導機構が変化することによって来る。したがって、磁性金属グラニューラー間の絶縁粒界相の厚みを直接的に制御することができれば、ナノグラニューラー薄膜の特性を直接的に制御することが可能となり、新規の機能性を有する薄膜材料を実現することができると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、互いに異なる特性を有するナノグラニューラー薄膜を積層することにより、誘電率や電気伝導性などの磁界制御を可能とし、従来になかった新しい機能性を有する材料の実現を目指すものである。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノグラニューラー薄膜の作製

FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜の成膜には、タンデムスパッタ法を用いた<sup>(2)</sup>。ターゲットには Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> 合金と MgF<sub>2</sub> を用い、50 mm 角の石英基板上に 1.0 Pa の Ar 雰囲気において膜厚を約 1 μm とし成膜した。FeCo と MgF の比率は、各ターゲットに印加する電力によって制御した。

積層構造ナノグラニューラー薄膜の作製においてもタンデムスパッタ法を用い、FeCo と MgF の比率が異なる層を交互に作製することにより積層構造を形成した。

#### (2) 高周波誘電特性評価

比誘電率の高周波特性は、ナノグラニューラー薄膜の上部にコプレーナ型伝送線路を形成した試料を作製し、Signal-Ground 間の容量を測定、電磁界シミュレーションの計算結果と比較することによって導出した。容量の周波数特性は、ネットワークアナライザを用い、反射係数 S<sub>11</sub> を測定することにより算出した。電磁界シミュレーションは、ナノグラニューラー薄膜の誘電率を変えた際の差分容量の変化を計算した。比誘電率は、各周波数において測定された差分容量を、電磁界シミュレーションの計算結果と比較することにより算出した<sup>(3)</sup>。

#### (3) TMD 特性評価

TMD 効果は、最大 1 kOe の磁界を印加しながら比誘電率を計測することによって求めた。TMD 効果は、磁界が印加されていないときの誘電率を  $\epsilon_0$ 、磁界(1 kOe) 印加時の誘電率を  $\epsilon_{1k}$  とした際に、誘電率の変化量を無磁界の時の誘電率と比較した  $(\epsilon_{1k} - \epsilon_0) / \epsilon_0$  と定義した。

### 4. 研究成果

#### (1) FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜の誘電率の周波数特性、TMD 効果の解析

スパッタ時の FeCo ターゲットに印加する RF 電力を制御することにより磁性金属(FeCo)組成を 21 at.% から 32 at.% まで変化させて FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜を作製した。FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜の比誘電率の周波数特性を図 1 に示す。実線は測定値、破線は Debye-Frölich モデルを用いた計算値を示している。比誘電率の値は GHz 帯域においても 10 以上の値であり、ナノグラニューラー薄膜が GHz 帯域においても誘電特性を示すことがわかる。比誘電率の値はすべての周波数帯域において FeCo 組成に応じて増加する傾向を示しており、誘電緩和周波数は FeCo 組成に応じて高周波側にシフトする様子が確認される。各試料の測定結果は計算値とよく一致しており、ナノグラニューラー薄膜の誘電緩和現象が、粒子間のトンネル伝導の緩和時間とその分散を用いた Debye-Frölich モデル(下式)によって説明できることを示唆している。ここで、 $\epsilon_{\infty}$  は誘電強度、 $\tau$  は誘電緩和が終了した高周波帯

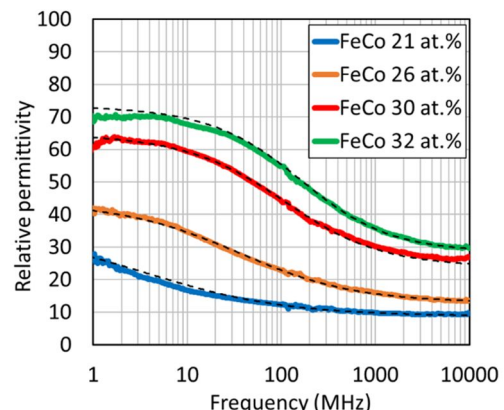


図 1: FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜の比誘電率の周波数特性

域の誘電率、 $\beta$  は緩和時間の分布を示す定数 ( $0 < \beta \leq 1$ :  $\beta = 1$  で単一の緩和時間となり、0 に近づくにつれて緩和時間の分布が大きくなる)、 $\tau_r$  はトンネル伝導の緩和時間を示す。比誘電率及び誘電緩和周波数は薄膜の FeCo 組成を変えることによって制御可能であり、MHz 帯域から GHz 帯域の広い周波数帯域において比誘電率を可変できることを示している。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_r)^{\beta}}$$

磁界を印加しながら誘電率を測定することにより TMD 効果を測定した結果、外部磁界の増加に応じて誘電率が増加する傾向を確認した。誘電率の変化は、磁化の 2 乗とよく一致していることから、ナノグラニューラー薄膜において確認された誘電率の変化が、磁性粒子間のキャリアのトンネル伝導に起因した TMD 効果であることを確認した。

TMD 効果の周波数依存性を測定した結果、TMD 効果は、200 MHz 付近で最大値(約 1.0%)を形成し、測定値と計算値は一定の整合性を示した。TMD 効果が最大を示す周波数は、緩和周波数 ( $1/\tau_r$ ) と一致するため、Debye-Frölich モデルを用いた解析に妥当性があることを示している。

以上の結果から FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜が GHz 帯域までの広い周波数帯域において誘電特性を示し、Debye-Frölich モデルに基づいた TMD 効果を示すことが確認された。

## (2) 積層ナノグラニューラー薄膜の誘電率の周波数特性、TMD 効果の解析

磁性金属含有量が異なる層が積層された界面における電気的特性を評価するため、FeCo 組成が異なる層 (FeCo-rich 25 at.% および FeCo-poor 19 at.%) を交互に積層し、積層界面の数が異なる試料を作製した。比誘電率の周波数特性を測定した結果を図 2 に示す。いずれの周波数帯域においても積層界面の数の増加に伴い誘電率が増加していることが確認される。積層界面は FeCo 比率の異なる層の界面にあたるため、粒径の異なる磁性粒子対が高い比率で形成されていると推測される。積層膜に使用した FeCo-rich および poor 層の誘電特性と比較すると、積層数によらず全ての試料の誘電率が FeCo-rich 層よりも高い結果となった。この結果は、単純に積層界面における磁性粒子対の電気双極子の形成比率が高くなっているだけでなく、磁気及び電気的性質の異なる層が積層されたことにより、積層界面を含む試料全体の誘電特性が変化

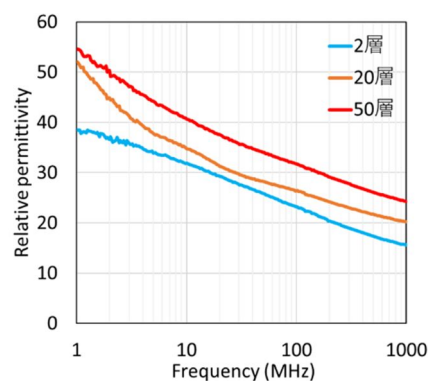


図 2: FeCo-MgF ナノグラニューラー積層膜の比誘電率の周波数特性

したものと考えることができる。Debye-Frölich モデルを用いた解析では、誘電強度 ( $\Delta\epsilon$ )、緩和時間 ( $\tau_r$ ) および緩和時間の分布定数 ( $\beta$ ) は、積層界面の数によらずほぼ一定の値となった。この結果は、積層界面において形成される電気分極の誘電緩和特性が、積層界面の数に依存しないことを示している。一方、誘電緩和後の誘電率 ( $\epsilon_{\infty}$ ) については、積層界面の数に応じて 15 から 25 へと増加を示しており、積層構造において確認された誘電率の増加が、誘電緩和後の周波数に依存しない誘電成分の増加と強い相関関係を有することを示している。

以上の結果から、図 2 で確認された積層構造における比誘電率の増加は、主に誘電緩和後の比誘電率の増加によるものであることが確認された。積層界面の数に応じて比誘電率が増加していることから、積層界面において形成された電気分極が主要因になっているものと推測できる。

## (3) FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜および積層膜のエリプソメータによる解析

FeCo-MgF ナノグラニューラー薄膜の比誘電率をエリプソメータによって解析した結果、FeCo 組成に応じて 3.8 から 5.7 へと比誘電率が増加していることが確認された。これは誘電体マトリックス中に金属が分散したナノグラニューラー構造に起因した特性であり、磁性金属含有量の増加に応じて誘電率が高くなるのが Maxwell-Garnett 近似モデルを用いて解析されている<sup>(4)</sup>。積層膜の比誘電率 (1550 nm) は、積層界面数の増加に応じて 4.5 から 6.0 へ増加する傾向を示しており、電気測定の結果と同様に積層構造を形成することにより比誘電率が高くなっていることを示している。原因としては、積層構造界面における粒径の異なる電気双極子対の形成と推測される。この結果は、積層構造を形成することにより光の領域までの広い周波数帯域において誘電率を高める効果があることを示している。その詳細な原因の究明は今後の課題であるが、屈折率などの物性制御に有効となる可能性を示しており、屈折率の微調整や磁性金属含有量の削減による光透過性の改善など、今後の光学デバイス応用にとっても有用な結果である。

< 引用文献 >

- (1) N.Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, S. Maekawa: nature comm.,5:4417, DOI:10.1038/ ncomms5417 (2014).
- (2) 小林伸聖、大沼繁弘、増本健、藤森啓安：日本磁気学会誌 22, pp.581-584 (1998).
- (3) H.Uetake, S. Yabukami, et al., J. Magn. Soc. Jpn., 38, pp.83-86(2014).
- (4) M. Abe, Phys. Rev. B, 53, pp. 7065-7075 (1996).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 小林伸聖、池田賢司、Bo Gu、増本博、高橋三郎、前川貞通	4. 巻 MAG-18-77
2. 論文標題 FeCo-(Al,Y-F)系ナノグラニューラー薄膜の巨大ファラデー効果	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気学会研究会資料	6. 最初と最後の頁 79-84
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kenji Ikeda, Nobukiyo Kobayashi, Ken-Ichi Arai, Shin Yabukami	4. 巻 446
2. 論文標題 Magnetoelectric effect in nanogranular FeCo-MgF films at GHz frequencies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 80-86
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi N., Ikeda K., Gu Bo, Takahashi S., Masumoto H., Maekawa S.	4. 巻 8
2. 論文標題 Giant Faraday Rotation in Metal-Fluoride Nanogranular Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4978
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-018-23128-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 池田賢司、小林伸聖、藪上信、荒井賢一	4. 巻 MAG-17-088
2. 論文標題 FeCo-MgFナノグラニューラー薄膜の高周波磁気誘電効果	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 電気学会マグネティックス研究会資料	6. 最初と最後の頁 11-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林伸聖、池田賢司、Bo Gu、増本博、高橋三郎、前川貞通
2. 発表標題 FeCo-(Al,Y-F)系ナノグラニューラー薄膜の巨大ファラデー効果
3. 学会等名 電気学会マグネティックス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林伸聖、池田賢司、顧波、高橋三郎、増本博、前川禎通
2. 発表標題 金属-フッ化物系ナノグラニューラー膜の巨大ファラデー効果
3. 学会等名 第42回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林伸聖、池田賢司、岩佐忠義、荒井賢一
2. 発表標題 高光透過率を有するFeCo-BaF系ナノグラニューラー膜の巨大ファラデー効果
3. 学会等名 平成31年度電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田賢司、小林伸聖、荒井賢一
2. 発表標題 Co-SiNナノグラニューラー薄膜の磁気光学効果
3. 学会等名 平成31年度電気学会全国大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 池田賢司, 小林伸聖, 藪上信, 荒井賢一
2. 発表標題 FeCo-MgFナノグラニューラ-薄膜における高周波TMD効果
3. 学会等名 第41回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池田賢司, 小林伸聖, 藪上信, 荒井賢一
2. 発表標題 FeCo-MgFナノグラニューラ-薄膜の高周波磁気誘電効果
3. 学会等名 電気学会マグネティックス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 光透過性を有する磁性金属-フッ化物 ナノグラニューラ-膜の磁気光学効果
2. 発表標題 小林伸聖, 池田賢司, 増本博, 高橋三郎, 前川禎通
3. 学会等名 第41回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	藪上 信  (Yabukami Shin)  (00302232)	東北大学・医工学研究科・教授   (11301)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小林 伸聖  (Kobayashi Nobukiyo)  (70205475)	公益財団法人電磁材料研究所・その他部局等・研究員（移行）    (71301)	